

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-247513

(43)Date of publication of application : 11.09.2001

(51)Int.Cl.

C07C 67/03  
B01J 31/12  
C07C 69/54  
C07D307/33  
C07D309/30  
G03F 7/038  
// C07B 61/00  
C08F 20/18  
C08F 20/28

(21)Application number : 2000-060308

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 06.03.2000

(72)Inventor : MURATA NAOSHI  
SONOBE HIROSHI  
TAMURA KIMIO  
YOSHIDA KOICHI

## (54) METHOD OF PRODUCING MONOMER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of producing a monomer for a resist having a small content of a dehydrated product of an alcohol by an ester interchange reaction.

SOLUTION: This raw material monomer for a resist in producing the raw monomer of a polymer for a resist by the ester interchange reaction of a raw material ester with a raw material alcohol, is characterized by dehydrating the raw materials so as to become  $\leq 200$  ppm water content in the raw material ester and the raw material alcohol and then initiating the ester interchange reaction.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-247513

(P2001-247513A)

(43) 公開日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
C 0 7 C 67/03		C 0 7 C 67/03	2 H 0 2 5
B 0 1 J 31/12		B 0 1 J 31/12	X 4 C 0 3 7
C 0 7 C 69/54		C 0 7 C 69/54	B 4 C 0 6 2
C 0 7 D 307/33		C 0 7 D 309/30	D 4 H 0 0 6
309/30		G 0 3 F 7/038	6 0 1 4 H 0 3 9
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-60308(P2000-60308)

(22) 出願日 平成12年3月6日 (2000.3.6)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 村田 直志

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 園部 寛

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 田村 公夫

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モノマーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アルコールの脱水物の含有量が少ないレジスト用モノマーをエステル交換反応により製造する方法を提供する。

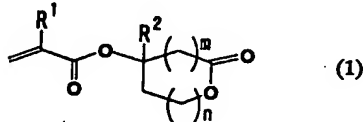
【解決手段】 原料エステルと原料アルコールとのエステル交換反応によりレジスト用ポリマーの原料モノマーを製造する方法において、原料エステルおよび原料アルコール中の水分含有率を200ppm以下となるように脱水した後、エステル交換反応を開始することを特徴とするレジスト用ポリマーの原料モノマーの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原料エステルと原料アルコールとのエステル交換反応によりレジスト用ポリマーの原料モノマーを製造する方法において、原料エステルおよび原料アルコール中の水分含有率を 200 ppm 以下となるように脱水した後、エステル交換反応を開始することを特徴とするレジスト用ポリマーの原料モノマーの製造方法。

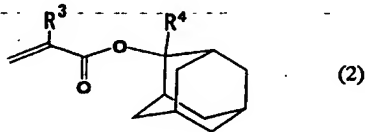
【請求項 2】 レジスト用ポリマーの原料モノマーが式 (1) または式 (2) の化合物であることを特徴とする請求項 1 記載のレジスト用ポリマーの原料モノマーの製造方法。

## 【化 1】



(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はメチル基または水素原子を示す。n および m は独立に 0 または 1 個の炭素数を示す。ただし、n = 0 かつ m = 0 の場合は含まない。)

## 【化 2】



(R<sup>3</sup>はメチル基または水素原子、R<sup>4</sup>はメチル基またはエチル基を示す。)

【請求項 3】 スズまたはチタンを含む化合物を触媒として用いることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のレジスト用ポリマーの原料モノマーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はレジスト用ポリマーの原料モノマーの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 微細加工用のレジストには様々な材料がある。半導体製造に用いられるレジスト液は、通常、1 ～数種類のレジスト用ポリマーの原料モノマー（以下、レジスト用モノマーという。）を（共）重合し、これに添加剤、酸発生剤および溶剤等を加えることにより製造される。

【0003】 このようなレジスト用モノマーとしては、各種の（メタ）アクリレート等のエステル類が知られている。（メタ）アクリレートであるレジスト用モノマーの製造方法としては、縮合剤や酸触媒を用いるアルコールとカルボン酸の脱水反応、アルコールとエステルとのエステル交換反応、酸塩化物を用いるエステル化反応が

特開平 11-228560 号公報に記載されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 通常、レジスト用モノマーにはその製造工程に由来する各種の不純物が含まれている。その中には混入するとレジスト用ポリマーの性能に影響を与えるものもある。本願発明者は、レジスト用モノマーをエステル交換反応により合成する際の原料となるアルコールの脱水物が多く含まれると、レジストの解像度および感度の低下、スカムの生成等の問題が生じることを見出した。

【0005】 したがって本発明は、アルコールの脱水物の含有量が少ないレジスト用モノマーをエステル交換反応により製造する方法を提供することを目的とする。

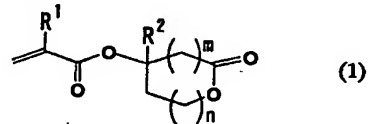
## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、原料エステルおよび原料として用いるアルコールの水分含有率を 200 ppm 以下とすることによって、前記目的が達成できることを見出し、本発明を完成した。

【0007】 すなわち本発明は、原料エステルと原料アルコールとのエステル交換反応によりレジスト用ポリマーの原料モノマーを製造する方法において、原料エステルおよび原料アルコール中の水分含有率を 200 ppm 以下となるように脱水した後、触媒を添加してエステル交換反応を開始することを特徴とするレジスト用ポリマーの原料モノマーの製造方法である。本発明は、式 (1) または式 (2) のレジスト用ポリマーの原料モノマーの製造に特に適している。また本発明において、触媒はスズまたはチタンを含む化合物であることが好ましい。

## 【0008】

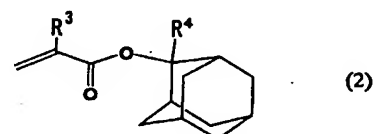
## 【化 3】



(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はメチル基または水素原子を示す。n および m は独立に 0 または 1 個の炭素数を示す。ただし、n = 0 かつ m = 0 の場合は含まない。)

## 【0009】

## 【化 4】



(R<sup>3</sup>はメチル基または水素原子、R<sup>4</sup>はメチル基または

エチル基を示す。)

#### 【0010】

【発明の実施の形態】本発明により製造されるレジスト用モノマーは、レジスト用ポリマーの原料に用いられるものであれば特に限定されないが、例えば、アダマンチル(メタ)アクリレート、2-メチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-エチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、メバロノラクトン(メタ)アクリレート、γ-ブチロラクトン-3-イル(メタ)アクリレート、γ-ブチロラクトン-3-メチル-3-イル(メタ)アクリレート、γ-ブチロラクトン-2-イル(メタ)アクリレート等が挙げられる。特に、前記式(1)または式(2)で示されるレジスト用ポリマーの原料モノマーである、アダマンチル(メタ)アクリレート、2-メチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-エチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、メバロノラクトン(メタ)アクリレート、γ-ブチロラクトン-3-イル(メタ)アクリレート、γ-ブチロラクトン-3-メチル-3-イル(メタ)アクリレート、γ-ブチロラクトン-2-イル(メタ)アクリレート等の製造に適している。

【0011】本発明の製造方法においてエステル交換反応の原料エステルは、原料アルコールとエステル交換反応するものでビニル基を含有するエステルであれば特に限定されないが、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等が挙げられる。エステル交換反応においては、生成する副生アルコールを系外に留去しながら反応させることが速度論的に好ましく、このため副生アルコールの炭素数が少なくなるメチルエステルやエチルエステル等が原料エステルとして好ましい。

【0012】一方、原料アルコールは目的とするレジスト用モノマーにより決められる。例えば、前記のレジスト用モノマーを製造する場合は、アダマンタノール、2-メチル-2-アダマンタノール、2-エチル-2-アダマンタノール、イソボルニルアルコール、シクロヘキサノール、メバロノラクトン、β-ヒドロキシγ-ブチロラクトン、β-ヒドロキシβ-メチルγ-ブチロラクトン、α-ヒドロキシγ-ブチロラクトン等が挙げられる。

【0013】本発明のレジスト用モノマーの製造方法において、エステル交換反応は前記の原料エステルおよび原料アルコールを用いて従来より知られている方法や条件で実施すればよいが、原料エステルおよび原料アルコール中の水分含有率を200ppm以下となるように脱水してからエステル交換反応を開始する必要がある。水分含有率はカルフィッシャー水分計で測定することができる。原料エステルおよび/または原料アルコールに溶媒等が含まれる場合は、これらを含めたものに対する

水分含有率が200ppm以下となるようにする。

【0014】脱水は、原料エステルと原料アルコールを個別に脱水してもよいが、両者を混合した後に脱水してもよい。脱水する方法は特に限定されず、例えば、蒸留、脱水剤の添加等の方法が挙げられるが、蒸留により水分を留去させる方法が簡便で好ましい。蒸留の際の温度は、通常40~130℃、好ましくは50~120℃である。副生成物の生成抑制の観点から蒸留温度は低く方が好ましく、減圧により蒸留温度を低くしてもよいが、例えば、トルエン、ヘキサン等の水と共沸する溶剤を共存させることにより蒸留温度を低くすることもできる。

【0015】エステル交換反応を実質的に開始するには両原料と触媒を接触させる。エステル交換反応用の触媒は特に限定されないが、例えば、炭酸ソーダ、塩基性イオン交換樹脂、酸化カルシウム、酸化マグネシウム等のアルカリ触媒、ジ-n-ブチルチンオキサイド、ジ-n-オクチルチンオキサイド等のスズ触媒、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラ-n-メトキシチタン等のチタン触媒、金属チタンを含有する酸化カルシウム等の固体触媒等が挙げられる。本発明においては、スズ触媒とチタン触媒が特に好ましい。

【0016】エステル交換反応は、前述したように、従来より知られている方法や条件で実施することができる。具体的な反応条件は原料エステルと原料アルコールの組み合わせにより様々で一概に言えないが、例えば、原料エステルとしてメチルメタクリレート(以下、MMAという。)、原料アルコールとしてβ-ヒドロキシγ-ブチロラクトン(以下、HGBという。)を用いてγ-ブチロラクトン-3-イルメタクリレート(以下、HGBMAという。)を製造する場合の条件を以下に説明する。MMAの仕込み比率は1モルのHGBに対して通常1.2~2.0モル、好ましくは2~1.0モルである。また触媒の使用量は、1モルのHGBに対して通常0.01~0.5モル、好ましくは0.03~0.3モルである。反応温度は常圧で90~120℃、好ましくは95~110℃である。反応は収率の観点から、転化率80%以上、好ましくは90%以上、特に好ましくは95%以上で終了させる。HGBの反応転化率は反応後の精製の観点から高い方が好ましいが、副生成物の生成を少なく抑える場合には、比較的低い80%程度で反応を終了してもよい。

【0017】また、エステル交換反応の際には、原料エステル以外に副生するアルコールと共沸組成を作る溶剤を添加してもよい。このような溶剤の種類は特に限定されないが、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン、n-ヘキサン、n-ヘプタン等が挙げられる。

【0018】通常、このようにして得られたレジスト用モノマーは精製される。精製する方法は特に限定されな

いが、例えば、蒸留、薄膜蒸留、抽出洗浄およびカラムクロマトグラフィー等が挙げられる。特に、蒸留または薄膜蒸留がコストと有機不純物および金属不純物除去の観点から好ましい。

#### 【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例によって詳しく説明するが、これらに限定されるものではない。実施例における分析はガスクロマトグラフィー（以下、GCという。）および高速液体クロマトグラフィー（以下、LCという。）により行った。水分含有率はカルフィッシャー水分計で測定した。

【0020】純度および不純物含有率はGCのピーク面積から次式により算出した。

$$\text{純度 (\%)} = A/B \times 100$$

$$\text{不純物含有率 (\%)} = (B-A)/B \times 100$$

ここで、Aは目的物のピーク面積、Bは全ピークの面積の合計を表す。また、実得収率は次式により算出した。

$$\text{実得収率 (\%)} = (C/D) \times 100$$

ここで、Cは目的化合物のモル数（不純物を含む目的生成物の重量に純度を乗じ、目的生成物の分子量で除して算出）、Dは基準とする原料のモル数を表す。

#### 【0021】【実施例1】 HGBMAの合成

20段オールダーショー付き3LガラスフラスコにHGB 204 g (2 mol)、MMA 2000 g (20 mol)、p-メトキシフェノール 0.34 g を仕込み、内温 99~102℃で1.5時間加熱して水を留去することにより脱水した。脱水した反応液中の水分含有率は107 ppmであった。反応液に触媒のジ-n-オクチルチンオキサイド（以下、DOTOという。）を72.2 g (0.2 mol) 投入し、内温 103~105℃で13時間加熱還流した。塔頂温が下がったのを確認し、留出液を抜液した。反応液のGC分析から、転化率は93%であった。

【0022】反応液1982 gからMMAを留去し、濃縮液である粗HGBMA 401 gを得た。この濃縮液を薄膜蒸留器で精製した。沸点は150~160℃/26.7 Paであった。留出した精製HGBMAは277 g (1.63 mol)、実得収率は82%であった。また、精製HGBMAをGCで分析したところクロトノラクトンが1.6%含まれていた。

【0023】精製HGBMAの<sup>1</sup>H-NMRは以下の通りであった。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 2.1 (3H, s), 2.8 (1H, d, J=18, 4Hz), 3.0 (1H, dd, J=6.8Hz, 18.4Hz), 4.5 (1H, d, J=10.8Hz), 4.7 (1H, dd, J=4.8Hz, 10.8Hz), 5.6 (1H, dd, J=4.8Hz, 6.8Hz), 5.8 (1H, s), 6.3 (1H, s)

#### 【0024】【実施例2】 HGBMAの合成

20段オールダーショー付き3LガラスフラスコにHGB 102 g (1 mol)、MMA 1001 g (10 mol)、メチルエチルケトン（以下、MEKという。）1001 g、p-メトキシフェノール 0.17 g を仕込み、内温 87~91℃で2時間加熱して水を留去することにより脱水した。脱水した反応液中の水分含有率は190 ppmであった。反応液に触媒のDOTOを18.1 g (0.05 mol) 投入し、内温 90~95℃で5時間加熱攪拌した。さらに、DOTOを18.1 g (0.05 mol、合計0.1 mol) 投入し、内温 90~95℃で25時間加熱還流した。反応液のLC分析から転化率は97%であった。

【0025】反応液1903 gからMMA、MEKを留去し、濃縮液である粗HGBMA 187 gを得た。この濃縮液を薄膜蒸留器で精製した。沸点は150~160℃/26.7 Paであった。留出したHGBMAは143 g (0.84 mol)、実得収率は84%であった。また、精製HGBMAをGCで分析したところクロトノラクトンが0.9%含まれていた。

【0026】精製HGBMAの<sup>1</sup>H-NMRは以下の通りであった。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 2.1 (3H, s), 2.8 (1H, d, J=18, 4Hz), 3.0 (1H, dd, J=6.8Hz, 18.4Hz), 4.5 (1H, d, J=10.8Hz), 4.7 (1H, dd, J=4.8Hz, 10.8Hz), 5.6 (1H, dd, J=4.8Hz, 6.8Hz), 5.8 (1H, s), 6.3 (1H, s)

#### 【0027】【比較例1】 HGBMAの合成

脱水処理をせず、反応時間を13時間から21時間に変更したこと以外は実施例1と同様にしてHGBMAを合成した。反応開始前の反応液の水分含有率は583 ppmであった。また転化率は14%であった。また、精製HGBMAをGCで分析したところクロトノラクトンが16.3%含まれていた。

#### 【0028】

【発明の効果】本発明の方法によれば、アルコールの脱水物の含有量が少ないレジスト用モノマーをエステル交換反応により製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

G03F 7/038  
// C07B 61/00  
C08F 20/18

識別記号

601  
300

FI

C07B 61/00  
C08F 20/18  
20/28

テマコード (参考)

300 4J100

(5)

特開 2001-247513

20/28

C O 7 D 307/32

Q

(72)発明者 吉田 康一  
広島県大竹市御幸町20番 1 号 三菱レイヨ  
ン株式会社中央技術研究所内

F ターム(参考) 2H025 AA01 AB16 AC08 AD03 BE00  
BE10 BG00 CB14 CB41  
4C037 FA10  
4C062 BB60  
4H006 AA02 AB46 AC13 AC48 BA10  
BA11 BJ30 KA03 KE20  
4H039 CA42 CA66 CD10 CD40  
4J100 AL08P BC07P BC53P CA01  
JA38